BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DES
FESTEN UND FLÜSSIGEN
ACETONCHLOROFORMS.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Adolf Genieser

aus

Alt-Jauer (Schlesien).

ACAD. IMP. MED. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker
1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DES
FESTEN UND FLÜSSIGEN
ACETONCHLOROFORMS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ADOLF GENIESER

AUS

ALT-JAUER (SCHLESIEN).

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1887.

SEINER

THEUREN MUTTER

AUS

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0162

Darstellung des flüssigen Acetonchloroforms.

(Chloroxyacetonchloroform, tert. Chloroxyisobutylidenchlorid.)

Das feste Acetonchloroform $HO.C(CH_3)_2.CCl_3$ kann als das Trichlorid der Oxyisobuttersäure $HO.C(CH_3)_2.CO.OH$ aufgefasst werden, da dasselbe durch Wasserzufuhr unter Abspaltung von Salzsäure in diese übergeführt werden kann[1], ebenso kann man dieses Acetonchloroform als ein gewisses Trichlorid des Pseudobutylalkohols (Trimethylcarbinol) auffassen.

Dargestellt wurde dasselbe zuerst von Willgerodt[2] und zwar in der Weise, dass zu einem Gemenge von 25 gr. Aceton und 25 gr. Chloroform ganz allmälig 5 gr. Aetzkali zugesetzt wird. Die

---

[1] Willgerodt: Berl. Ber. XV. pag. 2305 u. ff.

[2] Berl. Ber. XIV. pag. 2451 u. ff.

Flüssigkeit wird von dem festen Rückstande abgegossen, in einen Destillirkolben gebracht, und das unzersetzte Gemisch von Aceton und Chloroform auf dem Wasserbade verjagt. Das zurückbleibende schwere Oel wird in Wasser gegossen, dann getrocknet, und so ein gelb gefärbtes, krystallisirtes Acetonchloroform erhalten, das $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthält.

Dieses Produkt lässt sich mit Wasserdampf reinigen und durch fraktionirte Destillation vom Krystallwasser vollständig befreien. Auch dieses wasserfreie Acetonchloroform ist **fest** und krystallisirt in langen weissen Nadeln die bei 96—97 °C. schmelzen.

Bei der Darstellung des Acetonchloroforms entstehen mehrere organische Nebenprodukte und zwar:

Oxyisobuttersäure $HO.C(CH_3)_2.COOH$, Acetonoxyisobuttersäure $COOH.C(CH_3)_2.O.C(CH_3)_2.COOH$ vom Schmelzpunkt 105 ° C. und Acetonaloxyisobuttersäure

$$COOH.C(CH_3)_2.O.C(CH_3)_2.O.C(CH_3)_2.COOH,$$

wie durch Willgerodt[1] und durch Dürr[2] genau festgestellt worden ist.

---

[1] Berl. Ber. XV. pag. 2308 u. ff.

[2] Inaugural-Dissertation Freiburg 1887.

Da nun die Bildung der letzten beiden Säuren auf einer Condensation von Acetonchloroform und Aceton beruhen, so durfte angenommen werden, dass sich ihr Auftreten dann vermindern würde, wenn die Reaktion in Gegenwart eines Chloroformüberschusses ausgeführt wurde. Aus diesem Grunde, sowie aus dem, grössere Mengen von Acetonchloroform auf einmal zu erhalten, wurde dasselbe von mir auf folgende Weise dargestellt.

500 gr. Aceton und 1000 gr. Chloroform — ein Ueberschuss von Chloroform schadet nichts, wie durch zahlreiche Versuche erwiesen ist, es ermässigt die Heftigkeit der Reaktion und verhindert die übermässige Bildung von Nebenprodukten, denn wenn gleich das Entstehen der Acetonaloxyisobuttersäure nicht verhindert werden konnte, so kann doch konstatirt werden, dass sich die Acetonoxyisobuttersäure nicht gebildet hat — werden in einen Kolben von solcher Grösse gebracht, dass derselbe kaum bis zur Hälfte gefüllt wird. Zu diesem Chloroformacetongemisch wird nun ganz allmälig trockenes, pulverförmiges Kaliumhydroxyd eingeführt, und zwar so, dass nach $2^1/_2$ Tagen 300 bis 350 gr. eingetragen sind. Da das jedesmalige Einführen von Kaliumhydroxyd sehr rasch und vorsichtig geschehen muss, um den Eintritt der Luft mit ihrer Feuchtigkeit thunlichst zu vermeiden, so pulverisirt man das Kaliumhydroxyd

zweckmässig gleich in grösseren Quantitäten und bewahrt es in Pulvergläsern mit gut eingeschliffenen Stopfen auf.

Bei der Ausführung der Reaktion wähle man sich einen Kolben mit sehr weitem Halse, damit man das Kaliumhydroxyd möglichst rasch eintragen kann, ohne dass es an den Wandungen haften bleibt. Nach der jedesmaligen Zugabe von Kaliumhydroxyd wird dieses Gemisch lebhaft geschüttelt und schnell locker verkorkt.

Während der Reaktion muss der Kolben sehr gut gekühlt werden, da die Temperatur sonst derartig steigt, dass sowohl Aceton als auch Chloroform lebhaft zu sieden beginnen und mit ihren Dämpfen das schon gebildete Acetonchloroform mitreissen; mehr noch ist diese Massregel aus dem Grunde nöthig, weil das Acetonchloroform bei erhöhter Temperatur von dem Kaliumhydroxyd angegriffen, condensirt und in Säuren übergeführt wird.

Um diese Kühlung möglichst vollständig zu machen, wurde der Kolben mit einem Tuche umwickelt und in eine Schale mit Wasser gestellt, in der sich dieses continuirlich erneute. Nach beendigtem Kaliumhydroxydzusatz lässt man das Gemisch noch mindestens $1^1/_2$ Tage unter häufigem Umschütteln einwirken, worauf man die Flüssigkeit von dem rein weissen Rückstande abfiltrirt.

Um dies möglichst vollständig bewirken zu

können und um die Luft mit ihrer Feuchtigkeit abzuhalten, geschieht dies vortheilhaft in Luft verdünntem Raume.

Der weisse Rückstand wird zur Gewinnung des darin noch befindlichen Acetonchloroforms mit Aether ausgewaschen und alsdann behufs Darstellung der Nebenprodukte gesammelt.

Derselbe enthält nach genauen Untersuchungen von Willgerodt fast nur Acetonaloxyisobuttersäure mit Spuren von Acetonsäure: die Acetonoxyisobuttersäure dagegen fehlte gänzlich und bildet sich nach der Ansicht des genannten Autors nur dann, wenn die Condensation in Gegenwart eines gehörigen Acetonüberschusses vollzogen wird.

Aus dem Aether wurde alsdann das Acetonchloroform durch fraktionirte Destillation gewonnen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zunächst auf dem Wasserbade von dem noch unzersetzten Aceton und Chloroform befreit, und das Gemisch beider zu neuen Reaktionen verwendet.

Das zurückbleibende schwere, farblose Oel wird gesammelt, es besteht aus Acetonchloroform und wenig Aceton und Chloroform.

Durch fraktionirte Destillation erhält man zwischen 165 bis 172° C. ziemlich reines Acetonchloroform, welches nochmals fraktionirt, bei 170° C. konstant überdestillirt.

Die niedriger siedende Fraktion besteht aus einem Gemisch von Acetonchloroform und Chloroform, dieselbe wird mit neugewonnenem schweren Oel vereinigt, um alsdann mit diesem wieder fraktionirt zu werden.

Die höher siedende, bei ca. 180° C. übergehende, Fraktion wurde nach Carius quantitativ auf Chlor untersucht und ca. 5 % davon zu wenig gefunden.

I. Chlorbestimmung:

0,3211 gr. Substanz gaben:
0,7086 gr. AgCl =
0,1753 gr. Cl =
54,6 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
60,0 % Cl	54,6 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,3550 gr. Substanz gaben:
0,7910 gr. AgCl =
0,1961 gr. Cl =
55,1 % Cl.

Hiernach ist anzunehmen, dass diese höher siedende Fraktion noch ein chlorärmeres Condensationsprodukt — wahrscheinlich Acetonaloxyisobutter säure oder dergleichen — enthält.

Nach der oben angegebenen Darstellungsweise ist die Ausbeute an reinem flüssigen Acetonchloroform eine recht befriedigende; es wurden von mir so 1800 gr. desselben dargestellt.

Das so dargestellte Acetonchloroform ist eine vollkommen farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 170° C. unverändert überdestillirt und selbst nach zwölfmonatlichem Stehen nicht fest wird. Am Lichte färbt es sich sehr bald dunkler und wird schliesslich ganz dunkel schwarzbraun, wenn gleich auch keine anders zusammengesetzten Produkte entstehen, wie nachgewiesen wurde.

Eine Probe flüssiges Acetonchloroform wurde in ein Röhrchen, aus dem die Luft durch wasserfreien Aetherdampf verdrängt worden war, eingeschmolzen. Vor jedem Lichtstrahl geschützt, zeigte es sich nach 2 Monaten noch vollkommen farblos, darauf dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, war es schon nach 2 Tagen gelbbraun gefärbt.

Wird das so gefärbte Acetonchloroform destillirt, so zerlegt es sich wieder in das farblose, sowie in ein viel höher siedendes, dunkelbraunes schwer fliessendes Produkt, das bei ca. 200° C. dünnflüssig wird, sich jedoch nicht unzersetzt (selbst nicht im Vacuum) überdestilliren lässt, jedoch die gleiche prozentische Zusammensetzung wie das farblose Acetonchloroform besitzt, wie die folgenden Chlor-Bestimmungen, die von schon ganz dunklem, zähflüssigem Produkte gemacht wurden, ergaben:

I. Chlorbestimmung:

0,2705 gr. Substanz gaben:
0,6516 gr. AgCl =
0,1612 gr. Cl =
59,6 % Cl.

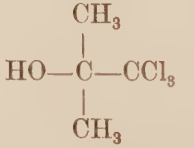
Berechnet:	Gefunden:
60,0 % Cl	59,6 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,3050 gr. Substanz gaben:
0,7312 gr. AgCl =
0,1812 gr. Cl =
59,4 % Cl.

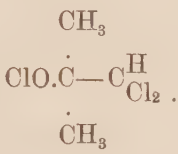
Berechnet:	Gefunden:
60,0 % Cl	59,6 % Cl.

Wird das flüssige Acetonchloroform auf Wasser gegossen, oder an die feuchte Luft gebracht, so findet unter Aufnahme von $^1/_2$ Mol. Krystallwasser eine molekulare Umlagerung statt, es geht in das von Willgerodt[1] beschriebene, feste Acetonchloroform über, dem die folgende Constitutionsformel zukommt:



[1] Berl. Ber. XIV, pag. 2451 u. ff.
Berl. Ber. XV, pag. 2305 u. ff.

Da nun das flüssige Acetonchloroform aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das feste, es auch bei Einwirkung gewisser Stoffe ganz andere Produkte liefert als das feste, so ist eine einfache physikalische Modifikation vollkommen ausgeschlossen. Da das eine Chloratom im flüssigen Acetonchloroform sehr leicht beweglich ist, so wird diesem aus später zu erörternden Gründen jedenfalls folgende Formel zukommen:



Während das feste Acetonchloroform neutral reagirt, so röthet das flüssige blaues Lackmuspapier und wirkt überhaupt äusserst zerstörend auf organische Zellen. Korken werden ganz zerfressen, und Leinen sowie Wollfasern direkt zerstört, während festes Acetonchloroform — selbst in Lösung — dieselben gar nicht angreift. Das flüssige Acetonchloroform ist auch in bedeutend höherem Grade giftig als das feste (möglicherweise deshalb, weil es sich in das feste umlagert, und als solches in statu nascendi einwirkt), wenige Tropfen desselben auf die Zunge eines Kaninchens gebracht, tödten dasselbe sehr rasch unter ähnlichen Symtomen wie bei Atropinvergiftung.

Eine Probe festes und eine Probe flüssiges Acetonchloroform wurden in Röhren eingeschmolzen und im Schiessofen erhitzt. Bei 250° C. zeigten sich beide noch unverändert, bei 280° C. dagegen begann das feste sich schon zu zersetzen, so dass bei 300° C. schon viel davon verkohlt war, während das flüssige Acetonchloroform bei 300° C. überhaupt noch keine, und selbst bei 315° C. nur ganz geringe Zersetzung zeigte.

Ist einmal die molekulare Umlagerung eingetreten, das flüssige Chloroxyacetonchloroform in das feste Hydroxyacetonchloroform übergegangen, so gelang es nicht mehr, trotz der verschiedenartigsten Versuche, die damit angestellt worden sind, daraus wieder das flüssige Acetonchloroform darzustellen.

Die Schlussfolgerung ist somit die:

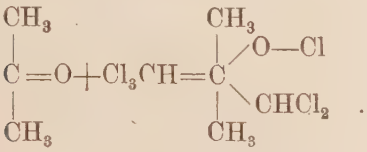
Es gibt zwei chemisch verschiedene Modifikationen von Acetonchloroform, eine labile und eine stabile. Die labile ist die ursprünglich flüssige Form von der Formel:

$$Cl.O.C(CH_3)_2CHCl_2,$$

die stabile dagegen ist die daraus hervorgehende feste Modifikation von der Formel:

$$HO.C(CH_3)_2CCl_3.$$

Die Addition des Aceton's und Chloroform's vollzieht sich somit von vornherein nach folgender Gleichung:



Alle späteren Versuche wurden sowohl mit dem flüssigen, als auch in paralleler Weise mit dem festen Acetonchloroform ausgeführt.

Condensationsversuche:

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetonchloroform und Benzol, Toluol und p-Xylol:

a. Benzol.

Um an Stelle des Chlores des Acetonchloroforms, wie auch an Stelle der Hydroxylgruppe (da Salzsäure zugegen ist) Phenylkerne einzuführen, wurde in ein Gemenge von einem Molekül Acetonchloroform und 5 bis 6 Molekülen Benzol — es wurde ein Ueberschuss von Benzol zugesetzt, um alles Acetonchloroform vollständig umzusetzen — nach und nach 1 Molekül Aluminiumchlorid zugefügt, und zwar im Zeitraum von 3 Tagen, während welcher Zeit das Gemenge auf dem Dampfbade erhitzt wurde. Zu diesem Versuche wurden 50 gr. flüssiges Acetonchloroform verwendet, weil ich damals glaubte, das flüssige Acetonchloroform

sei nur eine physikalische Modifikation des festen Hydroxyacetonchloroforms.

Ausgeführt wurde dieser Versuch in einem Kölbchen mit Rückflusskühler, an dessen oberen Ende sich ein Chlorcalciumrohr befand, um auch die geringste Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

Beim Erhitzen des Gemisches erfolgte sogleich eine äusserst heftige Chlorwasserstoffentwickelung, und der Kölbcheninhalt nahm schnell eine braune Farbe an. Nach Beendigung des Aluminiumchloridzusatzes wurde noch weitere 3 Tage erhitzt, dabei von Zeit zu Zeit tüchtig durchgeschüttelt, wobei fortwährend noch Salzsäureentwicklung stattfand.

Nach dem Erkalten wurde sehr vorsichtig Wasser zugesetzt, und darauf die dunkle Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt. Hierbei ging zunächst Benzol über, später gesellte sich diesem noch etwas unzersetztes Acetonchloroform bei, welches sich wieder in Benzol löste. Nach einiger Zeit ging mit dem letzten Benzol ein klares, gelbes Oel über, welches sich gleichfalls in Benzol löst, weshalb man sehr häufig die Vorlage zu wechseln gezwungen ist. Dieses Oel besitzt ein so hohes spez. Gewicht, dass es sehr bald die geringen Mengen Benzol, die immer noch übergehen, an den Boden der Vorlage hinabzieht. In dem Kolben blieb noch eine braune, harzige Masse zu-

rück, die sich nicht schwer in Aether löst, und beim Verdunsten desselben wieder als solche zurückblieb. Nach mehrmaligem Auswaschen gab dieser Rückstand fast gar keine Chlorreaktion mehr.

Auf höhere Temperatur erhitzt, wurde dieses Harz dünnflüssig und fing bei etwa 400° C. unter theilweiser Zersetzung an zu sieden, das aufgefangene Destillat erstarrte wieder, zeigte überhaupt dieselben Eigenschaften, wie das ursprüngliche Produkt.

Da bei diesem Versuche ein Theil des Acetonchloroforms noch unsersetzt überging, so wurden bei einem zweiten Versuch $1^1/_2$ Molekül, bei einem dritten Versuche 2 Moleküle Aluminiumchlorid auf je 1 Molekül Acetonchloroform zur Anwendung gebracht. Die Umsetzung war erst vollständig eingetreten, als ich gleich auf einmal die doppelt berechnete Menge Aluminiumchlorid mit dem Gemenge von Acetonchloroform und dem fünffachen Benzol in das Kölbchen brachte und unter häufigem Umschütteln 14 Tage bis 3 Wochen auf dem Dampfbade erhitzte; doch war auch hier die Ausbeute an dem hellen, mit Wasserdampf übergehenden Oele eine verhältnissmässig recht geringe.

In der Hoffnung, bessere Ausbeute zu bekommen, verdünnte ich das Benzol-Acetonchloroformgemisch mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff, da Klein[1] dies als vorzügliches Ver-

[1] Inaug.-Dissertat. Freiburg 1884.

dünnungsmittel bei der Chloraluminiumreaktion vorgeschlagen hat, und dieses auch durch Wittig[1] bestätigt wurde. Ich erhielt jedoch hierbei nur die harzige Schmiere und kaum Spuren des hellen Oeles. Durch die Verdünnung war jedenfalls die Reaktion zu weit gegangen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alle bei den verschiedenen Versuchen gewonnenen Oelmengen noch Chlor enthielten, so vereinigte ich dieselben mit einander und wusch das vereinigte Produkt mit sehr viel Wasser aus, um auch die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen. Das Wasser wurde soweit als möglich mit dem Scheidetrichter entfernt, sodann wurde das Oel über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet und darauf fraktionirt, um die letzten Reste von Benzol und Acetonchloroform daraus zu entfernen. Die über 200° C. übergehende Substanz war frei von Benzol und Acetonchloroform und konnte zu weiteren Versuchen verwendet werden.

Nachdem dieses Oel noch einmal mit Dampf überdestillirt und sorgfältig getrocknet worden war — was sehr grosse Schwierigkeiten machte, da vierzehntägiges Stehen über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, sowie achttägiges Schütteln mit Chlorcalcium nicht im Stande war, die

---

[1] Inaug.-Dissertat. Freiburg 1885.

letzten Spuren von Wasser zu entfernen, und dies erst nach längerem Kochen mit Chlorcalcium gelang — erhielt ich ein ganz klares, hellgelbes Oel von bedeutendem spez. Gewicht und ganz eigenthümlichen Pilzgeruch. Dieses Oel hatte aber noch keinen konstanten Siedepunkt, es stieg die Temperatur beim Kochen von 220 bis 300° C. und zwar ganz gleichmässig, nicht sprungweise.

Es wurden von dieser Flüssigkeit zwei Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. Chlorbestimmung:

0,2860 gr. Substanz gaben:
0,2351 gr. AgCl =
0,0582 gr. Cl =
20,37 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,3463 gr. Substanz gaben:
0,2881 gr. AgCl =
0,0713 gr. Cl =
20,59 % Cl.

Die Formel:

$HO.C(CH_3)_2.CCl(C_6H_5)_2$

verlangt jedoch

13,63 % Cl.

Die Formel:

$$HO.C(CH_3)_2.CCl_2.C_6H_5$$

hingegen

32,42 % Cl.

Da nun keine dieser Formeln auf das Oel stimmte, auch der Siedepunkt desselben nicht konstant war, so musste ich annehmen, dass es ein Gemisch von verschiedenen Körpern sei, und ich versuchte dasselbe durch Fraktioniren zu trennen, was mir auch nach sehr langwieriger, mühsamer Arbeit theilweise gelang. Nach mindestens 8 bis 10maligem, sorgfältigem Fraktioniren mit eigens konstruirten Apparaten, erhielt ich als umfangreichste Fraktion ein bei 239° C. (uncorr.) konstant siedendes, ganz klares, fast farbloses Oel, von dem ich zwei Chlorbestimmungen, sowie zwei Verbrennungen ausführte:

I. Analyse.

Chlorbestimmung:

0,4240 gr. Substanz gaben:
0,2263 gr. AgCl =
0,0560 gr. Cl =
13,19 % Cl.

Verbrennung:

0,3585 gr. Substanz gaben:
0,9669 gr. CO_2, entsprechend
0,2632 gr. C, entsprechend
73,41 % C.

0,3585 gr. Substanz gaben:
0,2232 gr. H_2O, entsprechend
0,0248 gr. H, entsprechend
6,92 % H.

II. Analyse.

Chlorbestimmung:

0,4862 gr. Substanz gaben:
0,2622 gr. AgCl, entsprechend
0,06487 gr. Cl, entsprechend
13,34 % Cl.

Verbrennung:

0,3205 gr. Substanz gaben:
0,8630 gr. CO_2, entsprechend
0,23515 gr. C, entsprechend
73,37 % C.

0,3205 gr. Substanz gaben:
0,2022 gr. H_2O, entsprechend
0,02247 gr. H, entsprechend
7,01 % H.

Die Verbrennungen sowohl, als auch die Chlorbestimmungen stimmen mithin auf die Formel von Diphenylchlorpseudobutylalkohol:

$$HO.C(CH_3)_2.CCl(C_6H_5)_2.$$

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C =	73,70 %	73,41 %	73,37 %
H =	6,53 %	6,92 %	7,01 %
Cl =	13,63 %	13,19 %	13,34 %.

Die andern Fraktionen konnte ich zunächst so nicht vollkommen rein herstellen, da bei so geringen Mengen Substanz, welche sich in Folge der zur Reinigung und zum Trocknen nöthigen Proceduren noch decimirten, und dem verhältnissmässig sehr hohem Siededunkte, dies ganz enorme Schwierigkeiten bereitete.

Von den beiden anderen, sowohl von der niedrig als auch von der höher siedenden Fraktion, welche beide noch keinen konstanten Siedepunkt hatten, wurde je eine Chlorbestimmung ausgeführt:

0,425 gr. der ersteren Fraktion ergaben:
0,4791 gr. Ag Cl, entsprechend
0,1186 gr. Cl, entsprechend
27,9 % Cl.

Von der höher siedenden Fraktion, die in Folge theilweiser Zersetzung nochmals durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden musste, wurden 0,6055 gr. angewendet:

Diese ergaben:

0,0519 gr. AgCl, entsprechend
0,01284 gr. Cl, entsprechend
2,12 % Cl.

Die niedrig siedende Fraktion nähert sich in ihrem Chlorgehalt bis auf 4,5 % dem 32,42 % Cl beanspruchenden Phenyldichlorpseudebutylalkohol $HO.C(CH_3)_2.CCl_2C_6H_5$, es kann also mit Bestimmtheit angenommen werden, dass sie zum grössten Theil daraus besteht. Ebenso kann man bei der höher siedenden Fraktion in Folge der bedeutenden Chlorabnahme sicher annehmen, dass dieselbe zum grössten Theil aus dem chlorfreien Produkt:

$$HO.C(CH_3)_2.C(C_6H_5)_3$$

Triphenylpseudobutylalkohol besteht.

Es wurden nun ganz analog dem Obigen mit dem festen Acetonchloroform dieselben Condensationsversuche ausgeführt. Dieselben gingen ungleich rascher und glatter von Statten; schon nach dreitägigem Erhitzen auf dem Dampfbade und nachherigem eintägigen Stehen war sämmtliches Acetonchloroform in Reaktion getreten. Das End-

resultat war dasselbe wie bei dem flüssigen Acetonchloroform, neben dem braunen Rückstand (der allerdings nicht so stark auftrat wie bei den früheren Versuchen) entstand wieder das hellgelbe Oel, das sich als ein Gemenge des aufsteigend phenylirten Trimethylcarbinoltrichlorids erwies.

Ich versuchte nun das feste Acetonchloroform stufenweise zu phenyliren, indem ich zum Theil wenig Benzol anwandte, zum Theil auch die Reaktion sehr früh unterbrach, erhielt in Folge dessen zwar sehr wenig Ausbeute, aber dennoch ein Gemisch verschieden phenylirter Produkte. Es war jedoch so viel monophenylirtes Acetonchloroform dabei, dass ich dasselbe — wenn auch in geringer Menge — rein darstellen konnte.

Es wurden davon zwei Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. Chlorbestimmung:

0,2401 gr. Substanz gaben:
0,3103 gr. Ag.Cl, entsprechend
0,07676 gr. Cl, entsprechend
31,97 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,2703 gr. Substanz gaben:
0,35015 gr. AgCl, entsprechend
0,08663 gr. Cl, entsprechend
32,05 % Cl.

Diese Chlorbestimmung stimmt mithin auf die Formel vom Phenylpseudobutylalkoholdichlorid:

$$HO.C(CH_3)_2.CCl_2.C_6H_5.$$

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 32,42 %	31,97 %	32,05 %.

Diese Flüssigkeit ist vollkommen farblos, der Siedepunkt derselben konnte wegen der geringen Menge Substanz nicht vollkommen sicher bestimmt werden, er liegt ungefähr bei 217° C. (uncorr.). Sie besitzt ebenso wie die höher phenylirten Oele den ganz eigenthümlichen Pilzgeruch, nur etwas weniger ausgeprägt.

Ebenso gelang es mir nun, eine kleine Quantität des vollkommen chlorfreien Produktes zu erhalten, die davon ausgeführte Verbrennung ergab folgende Resultate:

Verbrennung:

0,3035 gr. Substanz lieferten:
0,9684 gr. CO_2 =
0,2641 gr. C =
87,03 % C.

0,3035 gr. Substanz gaben:
0,2027 gr. H_2O =
0,02252 gr. H =
7,42 % H.

Diese Verbrennung stimmt auf die Formel vom Triphenylpseudobutylalkohol:

$$H.O.C(CH_3)_2.C(C_6H_5)_3.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 87,42 %	87,03 %
H = 7,28 %	7,42 %.

Der Siedepunkt, welcher wegen zu geringer Menge Substanz nicht absolut sicher bestimmt werden konnte, liegt bei mindestens 260° C. (uncorr.).

Da ich nun diese drei Stufen des phenylirten Acetonchloroforms erhalten hatte, so vermuthete ich in dem Rückstande eine vierte Stufe, da alle Vorbedingungen zur Bildung derselben nach folgendem Schema vorhanden waren:

I.

$$HCl + HO.C(CH_3)_2.C(C_6H_5)_3 = H_2O + Cl.C(CH_3)_2.R,$$

da Aluminiumchlorid wasserentziehend wirkt und sich trockener Chlorwasserstoff fortwährend bildet.

II.

$$C_6H_6 + Cl.C(CH_3)_2.R = C_6H_5.C(CH_3)_2.R + HCl.$$

Zu diesem Zweck wurde der braune, harzige Rückstand mehere Stunden mit oft erneutem Wasser ausgekocht und darauf, behufs Entfernung des

Wassers und etwaiger niederer Phenylationsstufen, im Vacuum vorsichtig auf etwa 280° C. erhitzt.

Die Masse, die vorher — nachdem sie in Aether aufgenommen und daraus wieder ausgeschieden war — gelbbraune Farbe hatte und durchscheinend war, nahm bei dieser Temperatur schon wieder eine dunklere Färbung an und begann sich zu zersetzen; ich machte davon eine Verbrennung, fand jedoch 1 % Kohlenstoff zu viel. Der vierte Phenylkern scheint somit eingetreten, die Verbindung aber wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes in der Hitze unbeständig zu sein und zu verkohlen.

b. Toluol.

Ganz analog dem Benzol, setzt sich auch Toluol an Stelle des Chlors im Acetonchloroform. Die Einwirkung geschieht noch langsamer als beim Benzol, man erhält bei den verschiedenen Versuchen gleichfalls eine braune harzige Masse, sowie ein helles, gelbes, sehr schweres Oel, welches ebenso gereinigt und getrocknet, wie das Benzolderivat, sich gleichfalls als kein einheitliches Produkt, sondern der Hauptsache nach aus einem Gemisch des Tolyldichlorpseudobutylalkohol mit dem Ditolylchlorpseudobutylalkahol besteht. Nachdem ich noch die verschiedenen Versuche mit dem festen Acetonchloroform gemacht hatte, die dasselbe Resultat ergaben, so versuchte ich, die verschiedenen Oele von einander zu trennen, was gerade

beim Toluolcondensationsprodukt wegen der sehr nahe bei einander liegenden Siedepunkte bedeutende Schwierigkeiten machte, und mir wohl nach 10 bis 12maligem Fraktioniren nur deshalb gelang, weil ich zu Anfang über eine grössere Menge Oel verfügte, und auch kaum Spuren der dritten Tolylstufe vom Acetonchloroform vorhanden waren.

Die erste reine Fraktion siedet bei ca. 245° C. (uncorr.), sie bildet ein hellgelbliches, klares, schweres Oel, welches einen herberen Pilzgeruch besitzt als die Benzolcondensationsprodukte. Es wurden hievon wieder zwei Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. Versuch:

0,3655 gr. Substanz gaben:
0,4478 gr. AgCl, entsprechend
0,1108 gr. Cl, oder
30,31 % Cl.

II. Versuch:

0,2808 gr. Substanz gaben:
0,3432 gr. AgCl, entsprechend
0,0849 gr. Cl, oder
30,25 % Cl.

Diese Analysen stimmen mithin auf die Formel vom Tolyldichlorpseudobutylalkohol:

$$HO.C(CH_3)_2.CCl_2.C_6H_4.CH_3.$$

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl = 30,47 %	30,31 %	30,25 %.

Die höhere, reine Fraktion siedet bei etwa 265° C. (uncorr.), sie hat eine etwas dunklere Farbe und einen ähnlichen, nur etwas dumpferen Geruch als die vorherbeschriebene.

Auch hievon wurde eine Chlorbestimmung gemacht.

Chlorbestimmung:

0,3235 gr. Substanz gaben:
0,15715 gr. AgCl, entsprechend
0,03888 gr. Cl. entsprechend
12,02 % Cl.

Diese Analyse stimmt auf die Formel vom Ditolylchlorpseudobutylalkohol:

$$HO.C.(CH_3)_2.CCl(C_6H_4.CH_3)_2.$$

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,31	12,02 %.

Die Tri- und Tetratolylverbindung konnte bisher nicht erhalten werden, letztere ist höchst wahrscheinlich im braunen Rückstande zu suchen, der nach längerem Kochen mit viel Wasser gar keine Chlorreaktion mehr gibt.

Stellungsnachweis der Metylgruppe zu dem Alkylrest wurde nicht geführt, jedoch wird sie sich jedenfalls in Metastellung befinden, da in Gegenwart von Chloraluminium der Alkylrest — gegen seine sonstige Gewohnheit — der neu eintretenden Gruppe fast immer zu sich die Metastellung anweist[1].

Auch beim Toluol bewirkte eine Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff eine Verminderung der Ausbeute.

c. Xylol.

Mit p-Xylol geht die Umsetzung recht rasch und glatt von Statten; es genügte eine viel kürzere Zeit und eine bedeutend geringere Menge von Aluminiumchlorid um alles Acetonchloroform umzusetzen.

Man erhält auch hier eine grüne, harzige Masse, sowie ein sehr schön helles, klares Oel, welches — ebenso wie die vorherigen Condensationsprodukte gereinigt und getrocknet — gar keine Chlorreaktion mehr gibt. Der Geruch erinnert zwar auch noch etwas an Pilze, ist jedoch weit aromatischer als derjenige der Phenyl- und Tolylcondensationsprodukte.

Wegen der hohen Siedetemperatur konnte der Siedepunkt nicht mehr bestimmt werden; der Thermometer stieg rasch bis über 300° C., bevor jedoch die Quecksilbersäure die betreffende Siedepunktshöhe erreicht hatte, war die Flüssigkeit schon verdampft.

---

[1] Lellmann, Princip. d. org. Synthese 1887, pag. 13.

Es wurde eine Verbrennung von diesem Oel ausgeführt:

Verbrennung:

0,2715 gr. Substanz gaben:
0,8635 gr. CO_2, entsprechend
0,2354 gr. C, oder
86,69 % C.

0,2715 gr. Substanz gaben:
0,22625 gr. H_2O, entsprechend
0,02514 gr. H, oder
9,26 % H.

Diese Verbrennung stimmt für die Formel vom Tri-p-xylylpseudobutylalkohol:

$$HO.C(CH_3)_2.C[C_6H_3(CH_3)_2]_3.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 87,05 %	86,69 %
H = 8,81 %	9,26 %.

Noch mehr wie bei den vorherigen Versuchen wirkte beim p-Xylol ein Schwefelkohlenstoffzusatz schädlich: von 20 gr. Acetonchloroform mit der vierfachen Menge p-Xylol erhielt ich bei der üblichen Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff kaum 1 gr. rohes Oel, während sonst die Ausbeute, wenn auch nicht gerade gut, so doch relativ befriedigend war.

Fasse ich hiermit kurz die Resultate meiner Condensationsversuche zusammen, so ergibt sich:

Dass das flüssige Acetonchloroform durch Aluminiumchlorid (ebenso wie durch Wasser) eine molekulare Umlagerung erfährt, es wird zum gewöhnlichen, festen Acetonchloroform, und dieses kann bei Gegenwart von Chloraluminium sowohl ein, als auch zwei, oder alle drei Halogene, vielleicht auch noch die Hydroxylgruppe durch einwerthige aromatische Radikale ersetzen, gleichgültig, ob letzteren noch weitere Alkylreste angelagert sind oder nicht. Die von Klein und Wittig empfohlene Schwefelkohlenstoffverdünnung wirkt jedoch hierbei äusserst schädigend auf die Ausbeute.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids

auf das flüssige Acetonchloroform gegenüber der Einwirkung desselben auf das feste Acetonchloroform.

Um in dem flüssigen Acetonchloroform die vermeintliche Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde dasselbe mit Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, und zwar wurden 100 gr. Acetonchloroform mit dem doppelten der berechneten Menge Phosphorpentachlorids zusammen gebracht. Sofort trat eine sehr energische Reaktion ein, die von sehr starker Salzsäureentwickelung begleitet war. Nach etwa halbstündigem Erhitzen, wurde die Flüssigkeit vom festen Rückstande abgegossen und destillirt. Zuerst destillirte eine Phosphoroxychlorid enthaltende Flüssigkeit, später ging unter Freiwerden von viel Chlorwasserstoff ein neuer flüssiger Körper

von ausserordentlich starkem Geruche über, alsdann folgte ein fester Körper, der sich in weissen Nadeln an die Wandungen der U-Röhre ansetzte; da ich denselben für unzersetztes, festgewordenes Acetonchloroform und Phosphorpentachlorid hielt, so vernachlässigte ich denselben vollkommen.

Die Flüssigkeit der zweiten Fraktion wurde nun mit sehr viel Wasser tüchtig — und zwar so lange — durchgeschüttelt, bis keine Phosphorsäurereaktion mehr erfolgte; es sank nun eine schwere, ganz farblose Flüssigkeit zu Boden, die mit dem Scheidetrichter von dem darüberstehenden Wasser getrennt wurde.

Nachdem die Flüssigkeit durch Stehen über concentrirte Schwefelsäure und nachträgliches Erhitzen mit Chlorcalcium von allem anhaftenden Wasser befreit worden war, wurde von dem vermeintlichen Chlorisobuttersäuretrichlorid eine doppelte Chlorbestimmung ausgeführt.

I. Chlorbestimmung:

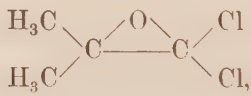
0,4851 gr. Substanz gaben:
0,9798 gr. AgCl, entsprechend
0,2424 gr. Cl, oder
49,97 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,3663 gr. Substanz gaben:
0,7425 gr. AgCl, entsprechend
0,1837 gr. Cl, oder
50,15 % Cl.

Das gewünschte Tetrachlorid verlangt nun aber 72,45 % Chlor, das Acetonchloroform selbst aber enthält schon 60 % Chlor, es musste mithin Chlor in Form von Salzsäure abgespalten worden sein. Da nun aber der Körper, wie aus seiner Vollanalyse hervorgeht, auch noch Sauerstoff enthält, so konnte durch den Salzsäureverlust ein inneres Anhydrid entstanden sein, der Körper konnte sich in sich selbst veräthert haben und dadurch eine Verbindung nach Art des Aethylenoxydes, von der Formel:

$$C_4H_6Cl_2O =$$



ein Dimethyldichloraethylenoxyd entstanden sein, worauf obige Chlorbestimmungen sehr gut passen.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 50,35 %	49,97 %	50,15 %.

Es wurden nun von derselben Fraktion vom Siedepunkt 151° C. (uncorr.) zwei Verbrennungen ausgeführt, die obige empirische Formel vollkommen bestätigten.

I. Verbrennung:

0,3865 gr. Substanz gaben:
0,4733 gr. CO_2, entsprechend
0,1291 gr. C, oder
33,40 % C.

0,3865 gr. Substanz gaben:
0,1677 gr. H_2O, entsprechend
0,01863 gr. H, oder
4,78 % H.

II. Verbrennung:

0,2560 gr. Substanz gaben:
0,31435 gr. CO_2, entsprechend
0,08627 gr. C, oder
33,70 % C.

0,2560 gr. Substanz gaben:
0,1101 gr. H_2O, entsprechend
0,01223 gr. H, oder
4,78 % H.

Mithin

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C = 34,04 %	33,40 %	33,70 %
H = 4,26 %	4,82 %	4,78 %
Cl = 50,35 %	49,97 %	50,15 %.

Die um einige Grad höher siedende Fraktion wurde noch einmal überdestillirt, wobei sie unter Salzsäureverlust nach und nach gleichfalls denselben konstanten Siedepunkt von 151° C. (uncorr.) annahm. Es wurden auch hiervon zwei Chlorbestimmungen gemacht:

I. Chlorbestimmung:

0,5205 gr. Substanz gaben:
1,0496 gr. AgCl, entsprechend
0,25968 gr. Cl, oder
49,89 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

0,3537 gr. Substanz gaben:
0,7134 gr. AgCl, entsprechend
0,1765 gr. Cl, oder
49,91 % Cl.

Also auch diese Chlorbestimmungen stimmen auf die Formel vom Dimethyldichloraethylenoxyd:

$C_4H_6Cl_2O$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 50,35 %	49,89 %	49,91 %.

Ein zweiter Versuch, den ich anstellte, lieferte mir ganz andere Resultate, und zwar, wie ich durch spätere Versuche feststellte, deshalb, weil ich das

Acetonchloroform-phosphorpentachloridgemisch auf zu hohe Temperatur gebracht hatte. Es hatte eine theilweise Dissociation des Phosphorpentachlorides in zwei Chloratome und Phosphortrichlorid stattgefunden, und das Phosphortrichlorid hatte auf den Trichlorpseudobuthylalkohol in der bekannten Weise esterisirend eingewirkt.

Es hatte sich

Phosphorigsäuretri-trichlorpseudobutyläther:

$$P[O.C(CH_3)_2.CCl_3]_3$$

gebildet, wie analytisch nachgewiesen wurde. Dieser Ester bildet einen farblosen, gelatinartigen Syrup, der sich sehr wenig in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst und grosse Aehnlichkeit mit den andern Phosphorsäureestern zeigt.

Ausserdem waren hiebei noch höher chlorirte Produkte durch Einwirkung des freien Chlors auf die Seitenketten der Acetonchloroformreste entstanden. (Eine Probe enthielt gegen 90 % Chlor.)

Sehr gute Ausbeute an dem gewünschten Dimethylchloraethylenoxyd, ohne nennenswerthe Mengen Nebenprodukte, erhielt ich auf folgende Weise:

In ein Kölbchen mit eingeschliffenen Kühlrohre,

dessen oberes Ende durch ein Chlorcalciumrohr gegen die Luftfeuchtigkeit abgeschlossen ist, wird, nachdem dasselbe gut getrocknet und die Luft durch wasserfreien Aetherdampf möglichst daraus vertrieben worden ist, sehr schnell das flüssige Acetonchloroform und ungefähr die gleiche Menge Phosphorpentachlorid (möglichst Phosphoroxychlorid frei) eingetragen, worauf das Gemisch möglichst vorsichtig erhitzt wird. Die Reaktion tritt sehr bald ein, es entsteht eine ziemlich starke Salzsäureentwicklung, die sich jedoch bald vermindert. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen — während welcher Zeit man öfters umschüttelt und auch darauf achten muss, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt (vielleicht ca. 80° C.) — wird die Flüssigkeit von dem festen, zum grössten Theil aus Phosphorpentachlorid bestehenden, Rückstande abgegossen und fraktionirt, um die Nebenprodukte — die entstehen, da ja das flüssige Acetonchloroform stets etwas festes Acetonchloroform gelöst enthält — und um die absorbirte Salzsäure auszutreiben. Darauf wird die bei ca. 151° C. übergehende Fraktion, die bei Weitem die grösste Menge ausmacht, mit viel Wasser ausgewaschen und getrocknet. Um die Identität dieses Körpers mit dem zuerst erhaltenen Dimethyldichloraethylenoxyd, mit dem er denselben Siedepunkt hat, nachzuweisen, wurde eine doppelte Chlorbestimmung ausgeführt:

I. Chlorbestimmung:

0,2726 gr. Substanz gaben:
0,5535 gr. AgCl, entsprechend
0,13695 gr. Cl, oder
50,24 % Cl.

II. Chlorbestimmung:

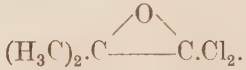
0,3224 gr. Substanz gaben:
0,6510 gr. AgCl, entsprechend
0,16117 gr. Cl, oder
49,99 % Cl.

Dies stimmt aber auf die Formel:

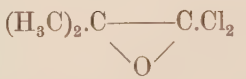
$C_4H_6Cl_2O$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 50,35 %	50,24 %	49,99 %.

Eigenschaften des Laktonchlorides:



Dieser Körper



ist eine vollkommen farblose, schwere Flüssigkeit von aromatischem Geruch, der jedoch die Schleimhäute in sehr energischer Weise angreift, die Augen zu Thränen reizt und Entzündung derselben hervorruft.

Sein Siedepunkt liegt bei 151° C. (uncorr.). Mit Wasser mischt sich dieser Körper gar nicht, mit Aether in jedem Verhältniss. Mit Wasser im geschlossenen Rohre bis auf 240° C. erhitzt, wurde er nicht angegriffen. Mit Phosphorpentachlorid im Rohre eingeschlossen und erhitzt, erlitt er gleichfalls keine Veränderungen; wurde er damit auf sehr hohe Temperatur gebracht, so verkohlte er.

Bei dem Versuche, die beiden Halogene aus dem Dimethyldichloraethylenoxyd herauszunehmen und durch Sauerstoff zu ersetzen, um dadurch ein α-Lakton — α-Laktone lassen sich bekanntlich bislang nicht darstellen — zu erhalten, wurde dasselbe im geschlossenen Rohre mit trockenem Silberoxyd erhitzt, es trat aber nicht die geringste

Reaktion ein. Ebenso zeigte sich dieser Körper gegen sehr viele andere Reagentien unempfindlich.

Vergleichen wir nun hiermit die Einwirkung des festen Acetonschloroforms und Phosphorpentachlorids aufeinander, wie sie von Willgerodt und Dürr[1] ausgeführt wurde.

Jene Forscher wiesen nach, dass bei gedachter Reaktion der Acetonchloroformaether

$$O.[C(CH_3)_2.CCl_3]_2,$$

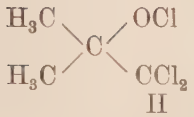
eine scharfriechende, gleichfalls die Schleimhäute stark angreifende Flüssigkeit vom Siedepunkt 156° C. derivirt. Dieser zweikernige Aether ist von dem in sich selbst veraetherten Acetonchloroformaether, der aus dem flüssigen Acetonchloroform entsteht, schon an seinem Geruche (er riecht nicht so aromatisch), sodann an seinem um 5° C. höheren Siedepunkte zu erkennen, weiter genügen die von beiden Körpern ausgeführten Chlorbestimmungen, um die bedeutende Verschiedenheit dieser Aether nachzuweisen. Der aus dem festen Acetonchloroform dargestellte Aether enthält 13 % Chlor mehr als der aus dem flüssigen abstammende.

Ausser dem zweikernigen Aether entsteht bei der Behandlung des festen Acetonchloroforms mit Phosphorpentachlorid noch ein fester Körper, und zwar in sehr bedeutender Menge (bei nicht zu hoher Temperatur sehr überwiegend), das tertiäre

[1] Berl. Ber. XX, pag. 539.

Chlorisobuttersäuretrichlorid $Cl.C(CH_3)_2CCl_3$, ein Körper, der bei 167 ° C. schmilzt und siedet. Dieser Körper entsteht bei der Behandlung von flüssigem Acetonchloroform mit Phosphorpentachlorid gar nicht, resp. er entsteht in Spuren, weil — wie schon oben bemerkt wurde — das flüssige Acetonchloroform (in Folge seiner Darstellungsweise) immer etwas festes enthält, und ist der, bei meinem ersten Versuche für festes, unzersetztes Acetonchloroform gehaltene Körper, der sich in einigen Nadeln an die U-Röhre ansetzte, dies tertiäre Chlorisobuttersäuretrichlorid.

Fasse ich hiermit kurz die Resultate, welche die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das **flüssige** Acetonchloroform gegenüber demjenigen auf das **feste** Acetonchloroform ergeben hat, zusammen, so ergiebt sich, dass, während beim festen Acetonchloroform $HO.C(CH_3)_2.CCl_3$ ausser der Aetherbildung, welche durch die wasserentziehende Wirkung des Phosphorpentachlorid hervorgerufen wird, nach der allgemein giltigen Regel die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wird, dies bei der Reaktion **mit dem flüssigen Acetonchloroform durchaus nicht der Fall ist, dass im Gegentheil, unter Abspaltung von Salzsäure aus der organischen Verbindung selbst, eine innere Verätherung stattfindet.** Damit ist nun bewiesen, dass das flüssige Acetonchloroform keine Hydroxylgruppe enthalten kann, dass demselben vielmehr die Formel:

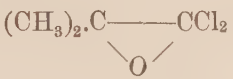


II

zukommt, wie sie bei der ersten Darstellung des Acetonchloroforms durch Willgerodt als eine der wahrscheinlichen Formeln für das feste Acetonchloroform aufgestellt wurde[1]. Bei keiner andern Formel würde sich die leichte Beweglichkeit des Chloratoms, die zur Abspaltung von Chlorwasserstoff unter innerer Verätherung nöthig ist, so einfach erklären lassen.

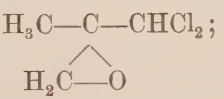
Der entstehende einkernige Aether dagegen kann 2 verschiedenen Formeln entsprechen, nämlich:

1. Der Formel



oder

2. Der Formel



die letzte der Formeln entspricht einem einkernigen Aetheraldehydchlorid und hat wenig für sich. Eine genauere Bearbeitung dieser Verbindung im hiesigen Laboratorium wird die Entscheidung herbeiführen.

Durch Substitution und Oxydation mit feuchtem

[1] Berl. Ber. XIV. pag. 2457 Nr. II.

Silberoxyd müsste dies Aldehydchlorid leicht in eine einkernige Aethersäure übergeführt werden können, da dies bisher aber nicht gelang, so ist die Annahme, dass dieses Dichlorid ein α-Laktonchlorid repräsentirt, berechtigt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das flüssige Acetonchloroform noch mit Phosphortribromid und Phosphortrijodid behandelt wurde, und dass auch dabei ähnliche Flüssigkeiten wie beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entstanden, was wiederum ein Beleg für die Richtigkeit obiger Formel ist, dass also das flüssige Acetonchloroform ein Zwischenprodukt bei der Darstellung des festen Acetonchloroforms darstellt.

Es ist somit als vollständig erwiesen zu betrachten, dass es zwei Acetonchloroforme gibt, die chemisch vollständig verschieden sind; das erste durch Addition von Aceton und Chloroform entstehende, flüssige, labile Produkt ist Chloroxydimethylaethylidenchlorid:

$$Cl.O.C(CH_3)_2.CHCl_2,$$

Willgerodt möchte demselben den kürzeren Namen:

Iso- oder Chloroxy-acetonchloroform

beilegen; die zweite, feste, stabile Modifikation, die durch molekulare Umlagerung aus der ersten so leicht entstehen kann, soll den Namen „Acetonchloroform“ beibehalten, wenn gleich es zur Unterscheidung von dem ersteren auch Hydroxyacetonchloroform genannt werden kann.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Claus auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. C. Willgerodt ausgeführt worden.

Es sei mir nun noch gestattet, die angenehme Pflicht zu erfüllen, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. Ad. Claus und Dr. C. Willgerodt, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Elbs für die mir in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. im Juli 1887.

AD. GENIESER.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.